

0 PN=JP 90084598  
0 AN=90JP-084598  
S1 1 PN=(JP 2084598 OR JP 90084598) OR AN=90JP-084598  
?t 1/7

1/7/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008249211  
WPI Acc No: 1990-136212/ 199018  
High brightness paper coating compsn. - contains pigments, aq. binders,  
water-soluble acetic acid ester(s) and cationic resins  
Patent Assignee: SUMITOMO CHEM IND KK (SUMO )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:  
Patent No Kind Date Applcat No Kind Date Week  
JP 2084598 A 19900326 JP 88237123 A 19880920 199018 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88237123 A 19880920

Abstract (Basic): JP 2084598 A  
Compsn. contains (A) pigments, (B) aq. binders, (C) water-soluble  
acetic acid esters, and (D) cationic resins. The amts. of (B), (C) and  
(D) are e.g. 5 to 50 pts.wt., 0.05 to 1 pt. wt., and 0.1 to 1 pt. wt.,  
respectively, per 100 pts.wt. (A).

ADVANTAGE - Coated paper obtd. using the coating compsn. has high  
brightness, opacity, ink receptivity, and blister resistance.

In an example, a coating compsn. is pref. by compounding pigments  
(100 pts. wt.), dispersant (0.3 pt.wt.), aq. binders (14 pts. wt.), (c)  
triacetin (0.5 pt.wt.), and a cationic resin, and (d) polyamide  
polyurea-type resin (0.5 pt. wt.). After the solids content and the pH  
of the coating compsn. are regulated to 62 % and 8.5 respectively, it  
is coated over wood-free paper of basis wt. 55g/m<sup>2</sup> in amt. 15+ or  
-0.5g/m<sup>2</sup>. The paper is hot air dried and super-calendered. The obtd.  
coated paper has (1) brightness of 88.5 % and (2) opacity of 90.1 %. In  
a comparative example where neither (c) nor (d) is added, the coated  
paper has (1) 82.4 % and (2) 89.2%. (6pp)

Derwent Class: A82; F09; G02  
International Patent Class (Additional): D21H-019/36

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-84598

⑤Int.Cl. 5  
D 21 H 19/36

識別記号

府内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)3月26日

7921-4L D 21 H 1/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④発明の名称 紙用塗工組成物

②特 願 昭63-237123

②出 願 昭63(1988)9月20日

⑦発明者 田中 治男 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑦発明者 高岸 寿男 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑦出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦代理人 弁理士 諸石 光潤 外1名

明細書

1. 発明の名称

紙用塗工組成物

2. 特許請求の範囲

(1)顔料、(2)水性バインダー、(3)水溶性酢酸エステル、および側カチオン性樹脂を含有することを特徴とする紙用塗工組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光学特性、印刷適性などで改良された性質を有する塗工紙を提供する新規な紙用塗工組成物に関するものである。

<従来の技術>

顔料と水性バインダーを主体とする紙用塗工組成物を紙に塗布し、乾燥、カレンダー処理などの必要な工程を施して得られる塗工紙は、その優れた印刷効果などの特長から、商業印刷物や書籍、雑誌などに広く用いられているが、品質要求の高度化、多様化や印刷の高速化などとともに、今なお品質改良努力が続けられて

いる。

とりわけ中質塗工紙の伸長や、塗工紙の軽量化の動きなどの中での白色度や不透明度などの光学特性の改良、および印刷方式の多くを占める湿式平版オフセット印刷におけるしめし水の影響下でのインキ受理性の改良や輪転印刷における耐ブリスター性の改良などは、業界の大きな課題となっている。

従来よりこうした課題に対して、顔料銘柄およびその配合や、水性バインダーとりわけS.Bラテックスの品質改良、更には耐水化剤などの各種助剤の添加などにより問題解決をはかろうとする方法が知られている。課題

<本発明が解決しようとする問題>

しかしながら前述した問題解決のための方法は、いずれも有効な特性改良がはかられるものの特性改良の限界や、重要な欠点を有するため必ずしも満足しうるものではなかった。

例えば顔料では、白色度の改良に炭酸カルシウムや、不透明度の改良に酸化チタンの配合な

どが良く知られているが、前者は光沢度とのバランスが得られにくく、後者は高価格であるなどの問題点があり、又S Bラテックスの品質改良では、耐ブリスター性と接着強度とが逆相関を示すなど、ある特性の改良が他の特性の劣化となる場合が多い。又耐水化剤の添加は、耐水性の改良が得られ、とりわけポリアミドポリ尿素系樹脂では、更にインキ受理性、耐ブリスター性の改良などがはかれるものの、その改良効果には限界があり更なる改良が求められている。

本発明の目的はかかる要求に対し、従来の技術では得られなかつた優れた光学特性、印刷適性を有する塗工紙を得る新規な紙用塗工組成物を提供することにある。

＜問題を解決するための手段＞

本発明者らは、かかる状況を鑑み鋭意検討した結果(I)顔料、(II)水性バインダー、(III)水溶性酢酸エスチル、および(IV)カチオン性樹脂を含有することを特徴とする紙用塗工組成物を見い出し本発明をなすに至った。

チルセルロース、大豆タンパクなどの水溶性バインダーおよび、ステレン-ブタジエン系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂、メチルメタアクリレート-ブタジエン系樹脂、アクリル酸エスチルなどの水乳化系のバインダーを単独又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明の特徴をなす(II)水溶性酢酸エスチルとしては、グリセリンの酢酸エスチルであるモノアセチン、ジアセチン、トリアセチンやエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどが例示される。

(III)水溶性酢酸エスチルと共に本発明の特徴をなす(IV)カチオン性樹脂としては、ポリアミドポリアミン系樹脂、ポリアミドポリ尿素系樹脂、およびポリアミン系樹脂などが例示され、これらカチオン性樹脂の1種又は2種以上が用いられる。

本発明の紙用塗工組成物は、(I)水溶性酢酸エスチル、および(IV)カチオン性樹脂を用いることを特徴とするものであり、顔料と水性バインダーを主体としてなる紙用塗工組成物に、(III)水溶性酢酸エスチル、および(IV)カチオン性樹脂を含有せしめることにより、それを用いて得た塗工紙の白色度、不透明度などの光学特性や、インキ受理性、耐ブリスター性などの印刷適性を大きく改良することができる。

本発明の内容を更に詳述する。

本発明における(I)顔料としては、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、酸化チタンなどの白色無機顔料および、ポリスチレン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂などからなる白色有機合成顔料を単独又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明における(II)水性バインダーとしては、酸化でんぶん、リン酸エスチル化でんぶん、ポリビニルアルコール、カゼイン、カルボキシメ

ポリアミドポリアミン系樹脂としては、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂、ポリアミドポリアミン-グリオキザール樹脂、ポリアミドポリアミン-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。またポリアミドポリ尿素系樹脂としては、ポリアミドポリ尿素-エピクロルヒドリン樹脂、ポリアミドポリ尿素-グリオキザール樹脂、ポリアミドポリ尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。ポリアミン系樹脂としては、ポリアルキレンポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂、ポリアルキレンポリアミン-エピクロルヒドリン-ジアルキル硫酸樹脂、アルキレンジアミン-アルキレンジハライド樹脂、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。

ポリアミドポリアミン系樹脂は例えば特開昭60-161421、特開昭60-128698に記載の方法で得られるものである。

ポリアミドポリ尿素系樹脂は、例えば特公昭56-28929、特開昭58-2881、特開昭62-116619、特開昭58-41994に記載の方法で得られるもの

である。

ポリアミン系樹脂は、例えば特開昭61-55286、特開昭61-252896に記載の方法で得られるものである。

ここでポリアルキレンポリアミンとしてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタアミンなどが挙げられる。アルキレンジアミンとしてはエチレンジアミン、1,8-ジアミノプロパン、プロピレンジアミン、ビペラジン、ジメチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。またアルキレンジハライドとしてはエチレンジクロライド、プロピレンジクロライド、エチレンジプロマイドなどが挙げられる。

本発明の紙用塗工組成物の配合割合は、一般に(I)顔料100重量部に対して(II)水性バインダー5~50重量部、(III)水溶性酢酸エステル0.01~2重量部、好ましくは0.05~1重量部、(IV)カチオン性樹脂0.05~8重量部、好ましくは0.1~1重量部である。

に詳しく説明する。

#### 参考例-1

温度計、還流冷却器、攪拌棒を備えた四ツ口フラスコにトリエチレンテトラミン29.2gと尿素6.0gを仕込み、145~150℃で、発生するアンモニアを系外に除去しながら4時間反応を行ない、次いでアジピン酸14.6gを加え、150~155℃で5時間縮合反応を行なった。120℃まで冷却した後<sup>尿素</sup>24.0gを加え、125~180℃で2時間脱アンモニア反応を行なった。その後、水185.0gを徐々に加え、ポリ尿素ポリアミドの水溶液を得た。

次に、8.7%ホルマリン202.5gを加え、濃塩酸にてpHを5に調整した後、65℃にて4時間保温攪拌した。その後80℃まで冷却し、8.0%苛性ソーダ水溶液にてpHを8に調整し、固形分8.0%のカチオン性樹脂を得た。これをサンプルAと称する。

#### 参考例-2

温度計、還流冷却器、攪拌棒を備えた四ツ口

本発明の紙用塗工組成物はその他の成分として、顔料分散剤、防腐剤、消泡剤、粘度、流動性調整剤、保水剤、潤滑剤、染料・有色顔料などの着色剤、耐水化剤などの各種助剤を配合することができる。

本発明の紙用塗工組成物は、従来から公知の方法すなわち、ブレードコーティング、エアーナイフコーティング、ロールコーティング、メタリングロッドコーティング、サイズプレスコーティング、キャストコーティングなどにより紙基体上に塗布し、乾燥を施した後、必要に応じてスーパーカレンダー処理を施すことにより、塗工紙を得ることができる。

#### ＜発明の効果＞

このようにして本発明の紙用塗工組成物を用いて得た塗工紙は、白色度、不透明度やインキ受理性更には耐ブリスター性が優れるなどの有用な特性を有するものである。

#### ＜実施例＞

以下、実施例および参考例により本発明を更

フ拉斯コにジエチレントリアミン206g、水10g及びアジピン酸14.6gを仕込み、150℃まで昇温した。次いで生成する水を留去させながら、150~155℃で6時間保温した後、180℃まで冷却し、尿素24.0gを仕込み、125~180℃で発生するアンモニアを系外に除去しながら8時間脱アンモニア反応を行なった。その後、水480gを徐々に加えポリアミドポリ尿素の水溶液を得た。

得られたポリアミドポリ尿素水溶液に、エピクロロヒドリン55.5g及び水800gを加え、65℃にて5時間保温攪拌した。次いで8.7%ホルマリン129.6gを加え、濃塩酸にてpHを4に調整した後、70℃にて8時間保温攪拌した。80℃まで冷却した後、8.0%苛性ソーダ水溶液にてpHを8に調整し、固形分4.0%のカチオン性樹脂を得た。これをサンプルBと称する。

#### 参考例-3

温度計、還流冷却器、攪拌棒を備えた四ツ口

フラスコにて、ジエチレントリアミン 108.2 g を水 195.7 g に溶解し内温 50℃ に保ちつつエビクロルヒドリン 120.8 g を 5 時間かけて滴下し反応させた。ついで 28%苛性ソーダを用いて系内 pH を 8~9 に維持させつつジエチル硫酸 92.5 部を徐々に加え温度 40℃ で 8 時間反応させた。

反応後、濃度調整用として水を加えて固型分 50% のカチオン性樹脂を得た。これをサンプル C と称する。

#### 実施例 - 1, 2

参考例 - 1, 2 で得たカチオン性樹脂サンプル A, B を用いて、表 - 1 からなる配合の紙用塗工組成物を通常の方法で調成した。

表 - 1

顔 料	ウルトラホワイト 90 カービタル 90	8.0 重量部 2.0 重量部
分 散 剂	スマレーズレジン DS-10	0.8 重量部
水性バインダー	MS-4600 SN-828	4 重量部 1.0 重量部
	トリアセチン	0.5 重量部
カチオン性樹脂	サンプル A 又は B	0.5 重量部

て 24 時間調湿後、白色度、不透明度、インキ受理性、耐ブリスター性、透気度の測定試験に供した。試験結果は、表 - 8 の実施例 1, 2 に示す。

なお測定試験法は以下のとおりである。

##### ①白色度

JIS、P-8128 紙およびパルプのハンター白色度試験方法に準拠。

##### ②不透明度

JIS、P-8188 紙の不透明度試験方法の A 法に準拠。

##### ③インキ受理性

(RI-A 法)

RI 試験機を用いて、あらかじめ給水ホールにて塗工面を湿潤させた後に印刷し、インキの受理性を観察し判定した。

(優) 5 ~ 1 (劣)

(RI-B 法)

RI 試験機を用いて、インキに水を練り込みながら印刷し、インキの受理性を観察

注①ウルトラホワイト 90 (米国・エンゲルハードミネラルズ社製カオリン)

②カービタル 90 (イーシーシージャパン社製炭酸カルシウム)

③スマレーズレジン DS-10 (住友化学工業社製ポリアクリル酸系分散剤)

④SN-828 (住友ノーガタック社製ステレン-ブタジエン系ラテックス)

⑤MS-4600 (日本食品化工社製変性でんぶん)

該紙用塗工組成物は、水および 10%苛性ソーダ水溶液を用いて総固型分を 62%、pH を約 8.5 に調整した後、ワイヤーロッドを用いて米秤量 55g/m<sup>2</sup> の上質紙に塗工量が片面 1.5±0.5 g/m<sup>2</sup> となるように塗工した。塗工後直ちに 120℃ にて 80 秒間熱風乾燥し、次いで 20℃、65%RH にて 24 時間調湿した後、60℃、60L/cm<sup>2</sup> の条件にてスーパーカレンダーに 2 回通紙して塗工紙を得た。

こうして得た塗工紙は 20℃、65%RH に

し判定した。

(優) 5 ~ 1 (劣)

(K&N インキ受理性)

J、TAPPI、紙パルプ試験方法 No.46-84 紙及び抜紙の印刷インキ (K&N インキ) 受理性試験方法に準拠。

##### ④耐ブリスター性

両面塗工して得た塗工紙にオフセット輪転印刷用インキを RI 試験機にて両面印刷した後、20℃ 95%RH にて 48 時間調湿する。調湿後、加温したオイルバスに印刷塗工紙を漬け込み、ブリスターの発生する最低温度を測定する。

##### ⑤透気度

JIS、C-2111 のエミールグライナボロシティメーターにて、1 分間の空気透過量を測定する。

#### 実施例 - 8

参考例 - 8 で得たカチオン性樹脂サンプル C を用い、その配合割合を 0.1 重量部とする他は

実施例-1, 2と同様の方法で、紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の実施例-8に示す。

## 実施例-4

トリアセチンの替りにジエチレングリコールジアセテートを0.2部用いる他は実施例-2と同様の方法で、紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の実施例-4に示す。

## 実施例-5

参考例-8で得たカチオン性樹脂サンプルCを用いて表-2からなる配合の紙用塗工組成物を調成した。該紙用塗工組成物は水および10%苛性ソーダ水溶液を用いて総固形分を58%、pHを約11.0に調整した後、実施例-1, 2と同様に塗工紙を作成し、測定試験に供した。試験結果は、表-8の実施例-5に示す。

(以下余白)

部とする他は実施例-5と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の実施例-7に示す。

## 比較例-1

トリアセチンおよびカチオン性樹脂を用いない他は実施例-1, 2と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-1に示す。

## 比較例-2

カチオン性樹脂を用いない他は実施例-1, 2と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-2に示す。

## 比較例-3, 4

トリアセチンを用いない他は実施例-1, 2と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-3, 4に示す。

## 比較例-5

トリアセチンを用いない他は実施例-8と同

表-2

顔料	ウルトラホワイト90 タマパール222HS サテンホワイト	70重量部 20重量部 10重量部
分散剤	スマレーズレジンDS-10	0.5重量部
水性バインダー	MS-4800 SN-807	5重量部 12重量部
トリアセチン		1重量部
カチオン性樹脂	サンプルC	0.5重量部

注④タマパール222HS(奥多摩工業社製炭酸カルシウム)

⑤サテンホワイト(白石工業社製)

⑥SN-807(住友メーラック社製ステレン-ブタジエン系ラテックス)

## 実施例-6

トリアセチンの配合割合を0.1重量部とする他は実施例-5と同様の方法で、紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の実施例-6に示す。

## 実施例-7

カチオン性樹脂サンプルCの配合割合を0.2

様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-5に示す。

## 比較例-6

トリアセチンおよびカチオン性樹脂、サンプルCを用いない他は実施例-5と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-6に示す。

## 比較例-7

カチオン性樹脂を用いない他は実施例-5と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-7に示す。

## 比較例-8

トリアセチンを用いない他は実施例-5と同様の方法で紙用塗工組成物を調成し、塗工紙を得、測定試験に供した。試験結果は表-8の比較例-8に示す。

表 - 8

基本配合		表-1の基本配合の紙用塗工組成物										表-2の基本配合の紙用塗工組成物					
N <sub>o</sub>		実施例					比較例					実施例			比較例		
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	5	6	7	6	7	8	
水溶性酢酸エスチル		TA 0.5	TA 0.5	TA 0.5	EGDA 0.2	-	TA 0.5	-	-	-	TA 1	TA 0.1	TA 1	-	TA 1	-	
カチオン性 樹脂	サンブルN <sub>o</sub>	A	B	C	B	-	-	A	B	C	C	C	C	-	-	C	
配合部	0.5	0.5	0.1	0.5	-	-	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.2	-	-	0.5		
pH	8.5	8.4	8.6	8.5	8.6	8.5	8.6	8.5	8.6	11.0	11.1	11.1	11.1	11.0	11.0		
カラー物性	粘度cps	1200	1860	1510	1820	1810	1210	1220	1840	1480	1670	1680	1600	1610	1600	1660	
塗工紙の性 性	白 色 度 %	88.5	88.8	84.2	88.6	82.4	82.6	82.8	82.9	82.6	84.1	88.7	88.8	82.7	82.9	88.1	
	不 透 明 度 %	90.1	90.4	90.6	90.8	89.2	89.0	89.4	89.5	89.4	91.6	91.1	91.1	89.4	89.2	89.6	
	R I - A 法	4.8	4.8	4.8	4.5	1.5	1.8	2.5	8.0	8.8	4.9	4.8	4.8	1.8	1.2	8.1	
	R I - B 法	4.0	4.1	4.2	4.0	2.0	1.7	2.8	8.1	8.5	4.8	4.2	4.1	1.9	1.7	8.8	
質	K & N %	25.8	25.9	26.0	25.8	22.1	21.8	28.8	24.4	24.7	82.8	81.6	81.2	24.2	24.2	26.9	
	耐ブリスター性 ℃	280	285	240	285	215	215	220	225	225	225	220	220	205	205	210	
	透 気 度 ml/min	18.8	19.9	21.1	19.8	12.9	12.7	14.4	16.1	16.8	28.8	28.1	22.0	14.4	14.6	17.7	

(注) TA:トリアセチン EGDA:エチレングリコールジアセテート

(19完)